

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096843

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

H05B 3/14
C08K 7/18
C09D 5/24
H01B 1/00
H01B 1/24
H01C 7/00
H05B 3/20
H05B 3/42

(21)Application number : 05-142495

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1993

(72)Inventor : ICHIKAWA HIROSHI
YOKOYAMA AKIRA
KAWAI TAKANOBU
WAKIZAKA TAKASHI

(30)Priority

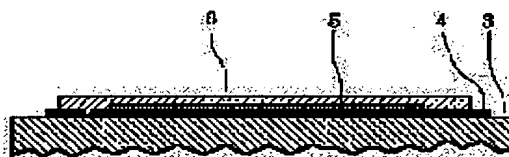
Priority number : 04185776 Priority date : 22.06.1992 Priority country : JP

(54) TEMPERATURE SELF-CONTROL CONDUCTIVE COMPOSITION, TEMPERATURE SELF-CONTROL SURFACE HEATING ELEMENT AND TEMPERATURE SELF-CONTROL PIPE HEATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a temperature self-control heating element of high performance by mixing a specific ratio of spherical of specific average grain size or expansion graphite power, with a varnish-like mixture containing a thermo plastic resin and carbon black.

CONSTITUTION: Spherical carbon of average grain size of 2-30 μ m or expansion graphite power of average diameter of no more than 5000 μ m, is mixed with a varnish-like mixture containing a thermoplastic resin and carbon black, and a conductive composition is provided. A mixing ratio of both components is 5-95 weight parts for spherical carbon to 100 weight parts of the varnish-like mixture. Silver electrodes 4 for supplying power to a heating element are provided on an insulated substrate 3 consisting of a film and a non-woven fabric and the like, at two points, and the heating element 5 consisting of conductive composition is formed thereof by screen printing or spraying, and a surface heating element body is formed. A temperature self-control heating element body of high performance, which has excellent uniform heating characteristic as well as wide temperature control range, is thus provided.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2777961

[Date of registration] 08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of]

rejection]

[Date of extinction of right]

08.05.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96843

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	A	7913-3K		
C 0 8 K 7/18	K C L	7242-4J		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4J		
H 0 1 B 1/00	A	7244-5G		
1/24	A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-142495

(22)出願日 平成5年(1993)5月24日

(31)優先権主張番号 特願平4-185776

(32)優先日 平4(1992)6月22日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72)発明者 市川 宏

神奈川県横浜市栄区庄戸2-5-16

(72)発明者 横山 昭

神奈川県横浜市磯子区森2-18-9

(72)発明者 河井 隆伸

神奈川県横浜市保土ヶ谷区月見台43-14

(72)発明者 脇阪 敬

神奈川県横浜市鶴見区生麦3-8-12

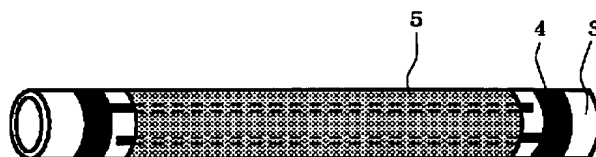
(74)代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 温度自己制御性導電性組成物、温度自己制御性面状発熱体および温度自己制御性パイプ状ヒーター

(57)【要約】 ー(修正有)

【目的】 ベース上に印刷等の簡易な方法で強固でかつ均質な面状発熱体を容易に形成でき、ヒートサイクルによるヒステリシスが少ない高性能の発熱体を得ることが可能で、また、30～250℃の広い温度領域に互って様々な自己制御温度を有するパイプ状ヒーターを提供する。

【構成】 A平均粒径2～30μmの球状カーボンおよび平均直径5000μm以下の膨張黒鉛粉末から選ばれる少なくとも一種と、B熱可塑性樹脂およびカーボンブラックを含有するワニス状混合物とを、B成分100重量部に対してA成分5～95重量部の比率で含有することを特徴とする温度自己制御性導電性組成物、並びに該導電性組成物を用いて得られる温度自己制御性面状発熱体および温度自己制御性パイプ状ヒーター。



【特許請求の範囲】

【請求項 0 1】 (A) 平均粒径 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の球状カーボンおよび平均直径 $5000 \mu\text{m}$ 以下の膨張黒鉛粉末から選ばれる少なくとも一種と、(B) 熱可塑性樹脂およびカーボンブラックを含有するワニス状混合物とを、

(B) 成分 100 重量部に対して (A) 成分 5～95 重量部の比率で含有することを特徴とする温度自己制御性導電性組成物。

【請求項 0 2】 前記球状カーボンが、(イ) 球状の不溶性フェノール樹脂を $1500 \sim 2200^\circ\text{C}$ で炭化したもの、(ロ) カーボン微粉体および/または加熱により炭化する材料で表面被覆した球状の不溶性フェノール樹脂を $1500 \sim 2200^\circ\text{C}$ で炭化したもの、および(ハ) カーボン微粉体と加熱により炭化する材料との混合物の球状成形体を $1500 \sim 2200^\circ\text{C}$ で炭化したものから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 0 3】 前記熱可塑性樹脂がポリカルボシラン、ケイ素樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の導電性組成物。

【請求項 0 4】 前記熱可塑性樹脂がポリカルボシランとケイ素樹脂との混合物、あるいはケイ素樹脂であることを特徴とする、請求項 1～3 のうちのいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 0 5】 前記ワニス状混合物が前記熱可塑性樹脂を 90～99 重量%、前記カーボンブラックを 1～10 重量%含有することを特徴とする、請求項 1～4 のうちのいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 0 6】 前記ワニス状混合物が溶剤および/または分散剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1～5 のうちのいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 0 7】 前記溶剤がパラフィン系溶剤、酢酸カルピトール、ジメチルホルムアミドおよびγブチラクトンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 6 に記載の導電性組成物。

【請求項 0 8】 前記ワニス状混合物が前記熱可塑性樹脂および溶剤を 90～99 重量%、前記カーボンブラックおよび分散剤を 1～10 重量%含有することを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の導電性組成物。

【請求項 0 9】 前記請求項 1～8 のうちのいずれか 1 項に記載の導電性組成物を面状に成形したものを熱処理して得られたものであることを特徴とする温度自己制御性面状発熱体。

【請求項 1 0】 パイプ状絶縁性基材と、前記請求項 1～8 のうちのいずれか 1 項に記載の導電性組成物をパイプ状絶縁性基材上に面状に成形したものを熱処理して得られた発熱体と、該発熱体に通電するための電極とを具備することを特徴

とする温度自己制御性パイプ状ヒーター。

【請求項 1 1】 前記発熱体上に被膜状絶縁材料からなる保護膜をさらに具備することを特徴とする温度自己制御性パイプ状ヒーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は温度自己制御性導電性組成物、温度自己制御性面状発熱体および温度自己制御性パイプ状ヒーターに関する。より詳しくは、本発明は、温度自己制御性能を有する発熱素子、特に形状が任意でフレキシビリティに富む軽量薄型の面状発熱体の製造に有用な導電性組成物、並びに該導電性組成物を使用して得られる温度自己制御性面状発熱体並びに温度自己制御性パイプ状ヒーターに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から軽量薄型発熱素子としては、金属線、金属箔等と樹脂との複合体が一般的に知られているが、それらの多くは温度を自己制御できないため、サーモスタット、ヒューズ、配線内電気抵抗器等と併せて使用する必要があった。

【0003】 そのため、近年、上記のような付加的素子を必要としない、温度を自己制御可能な発熱素子が着目され、そのような発熱素子として特定温度を超えると抵抗が急激に増加して温度が自己制御される導電性組成物をベース上に被覆した発熱素子が開発されている。かかる導電性組成物としては、カーボンブラックと樹脂との組成物が従来から知られている（例えば、特公昭 61-35223 号公報、特開昭 60-257091 号公報、特開昭 61-39475 号公報）。

【0004】 しかしながら、カーボンブラックは本来樹脂に対して分散しにくい性質を有しており、そのため従来公知の導電性組成物は抵抗値の低減に限界があり、また発熱体素子のベースとして通常使用されるフィルム、不織布、箔等との密着性が充分ではなかった。特に、上記従来の導電性組成物を用いて薄型の発熱素子を得るためには使用できる樹脂が極めて限定されてしまい、それによって制御できる温度領域の幅がかなり限定されていた。また、上記従来公知の導電性組成物は、温度自己制御領域が低温領域に限られていたり、ヒートサイクルによるヒステリシスが充分に解消できないといった不都合をも有するものであった。

【0005】 また、特開昭 61-181859 号公報および特開昭 61-181860 号公報には、樹脂、カーボンブラックおよび黒鉛からなる導電性組成物が開示されている。しかしながら、従来使用された黒鉛は天然黒鉛もしくは人造黒鉛であり、それらは鱗片状、針状、板状等の形状であって、球状とは程遠い形状のものであった。かかる従来の導電性組成物においては上記黒鉛の分散が不均一となり易く、面状発熱体とした場合に発熱が不均一で安定性に欠け、さらに発熱体がベースから剥離

し易いといった不都合があった。

【0006】更に、従来公知の温度自己制御性を有する発熱体は概ね定格温度が30～120℃と低温であり、また保持温度に到達するまでの昇温時間が5～30分と遅いため、一般的に用途が融雪、防曇、床暖房などに限られていた。また、従来公知の発熱体においては全面の温度分布に5～20℃の差があり、均熱性にも劣っていた。更に、従来公知の発熱体は形状も厚さ0.5mm以上のフィルム状や厚さ数mm以上のゴムシート状のものに限られており、厚さが薄いシート状のものおよびパイプ状等の異形物のものは得られなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、熱可塑性樹脂の種類にあまり制限されることなくベース上に印刷等の簡易な方法で強固かつ均質な薄膜（面状発熱体）を容易に形成でき、しかもヒートサイクルによるヒステリシスが極めて少ない高性能の発熱体を得ることができる導電性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、30～250℃という広い温度領域に亘って様々な自己制御温度を有する発熱素子を容易に得ることが可能で、均熱性に優れ、さらに保持温度までの到達時間が短い発熱体を得ることができる導電性組成物を提供することを目的とする。

【0008】更に、本発明は、上述の優れた諸特性を有する厚さの薄いシート状の温度自己制御性面状発熱体、さらに従来は得ることが困難であったパイプ状の温度自己制御性発熱体を有するパイプ状ヒーターを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定形状の球状カーボンおよび／または膨張黒鉛粉末を熱可塑性樹脂およびカーボンブラックを含有するワニス状混合物に混入することによって上記課題を解決する導電性組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明の温度自己制御性導電性組成物は、(A)平均粒径2～30 μm の球状カーボンおよび平均直径5000 μm 以下の膨張黒鉛粉末から選ばれる少なくとも一種と、(B)熱可塑性樹脂およびカーボンブラックを含有するワニス状混合物とを、(B)成分100重量部に対して(A)成分5～95重量部の比率で含有することを特徴とするものである。

【0011】以下、先ず本発明の温度自己制御性導電性組成物について詳細に説明する。

【0012】本発明にかかる球状カーボンは、従来から使用されてきたカーボンブラックやいわゆる人造黒鉛とは形状や大きさが全く別異なるものであり、本発明ではその中でも平均粒径が2～30 μm 、好ましくは5～10 μm のものを使用する。平均粒径が2 μm 未満のものは

工業的に製造することが極めて難しく、また30 μm を超えるものを使用すると導電性組成物がベース等に平滑に被覆できなくなり、不都合である。

【0013】このような球状カーボンは、前記人造黒鉛等とは製法も相違しており、主に下記の方法のいずれかによって得られる。

【0014】すなわち、(イ)球状の不溶性フェノール樹脂を1500～2200℃で熱処理して炭化する方法、(ロ)球状の不溶性フェノール樹脂の表面にカーボン微粉体および／または加熱により炭化する材料を被覆せしめた後に1500～2200℃で熱処理して炭化する方法、あるいは(ハ)バインダーとして作用し、加熱により炭化する材料100重量%に対し好ましくは50～130重量%のカーボン微粉体を混合し、造粒成形した後に1500～2200℃で熱処理して炭化する方法であり、特に(ロ)の方法が好ましい。上記各方法における諸条件に対応して、球状カーボンが得られる。

【0015】上記不溶性フェノール樹脂とは上記熱処理温度でも溶融しないフェノール樹脂であり、例えばユニチカ株式会社製のユニベックスCタイプもしくはUAタイプフェノール樹脂、あるいは鐘紡株式会社製のベルパールRタイプフェノール樹脂が好ましいものとして挙げられる。上記カーボン微粉体としては平均粒径が12～40nmのものが好ましく、例えばカーボンブラックが挙げられる。上記の加熱により炭化する材料としては、上記熱処理温度で炭化する合成樹脂（例えばユニチカ株式会社製のユニベックスSタイプもしくはNタイプフェノール樹脂、鐘紡株式会社製のベルパールSタイプフェノール樹脂等の溶解性フェノール樹脂）、あるいは上記熱処理温度で炭化するピッチ類が好ましいものとして挙げられる。

【0016】上記各方法における炭化処理は非酸化性雰囲気中で通常行なわれる。また、上記(ロ)の方法における被覆方法としては、カーボン微粉体をメカノケミカル法により樹脂表面に付着させる方法、あるいは上記の加熱により炭化する材料を単独でもしくはカーボン微粉体との混合物として樹脂表面に被覆する方法が好ましい。

【0017】本発明にかかる膨張黒鉛粉末も、従来から使用されてきたカーボンブラックやいわゆる人造黒鉛とは全く異なるものであり、本発明ではその中でも平均直径が5000 μm 以下、好ましくは2～5000 μm のものを使用する。平均粒径が2 μm 未満のものを使用しても十分な温度自己制御性能を有しかつ再現性の良い発熱素子は得られない傾向にあり、他方、5000 μm を超えるものを使用すると導電性組成物がベース等に平滑に被覆できなくなり、不都合である。また、本発明においては、C軸方向膨張率が少なくとも50倍以上の膨張黒鉛を使用することが好ましい。C軸方向膨張率が50倍未満のものを使用して得た導電性組成物はベース等に

平滑に被覆できなくなる傾向があるからである。

【0018】このような膨張黒鉛粉末は主に下記の方法によって得られる。すなわち、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の層状結晶構造を有する黒鉛を硫酸、硝酸、塩素酸等の強酸化剤に浸漬して層間化合物を形成せしめ、必要に応じて水洗等した後、非酸化性雰囲気下で加熱（好ましくは1000℃以上）する。そして、得られた膨張黒鉛を必要に応じて粉碎、整粒等することによって平均直径が5000μm以下の膨張黒鉛粉末が得られる。

【0019】本発明においては、上述の球状カーボンまたは膨張黒鉛粉末のうちのいずれか一種を使用してもよく、またそれらを組み合わせて使用してもよい（以下、（A）成分という）。

【0020】上記（A）成分と共に本発明の導電性組成物に含有されるワニス状混合物（以下、（B）成分という）は、熱可塑性樹脂およびカーボンブラックを含有するものである。

【0021】上記熱可塑性樹脂としては種々のものが使用可能であり、例えばポリカルボシラン、ケイ素樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも一種が好ましいものとして挙げられ、特に好ましくはポリカルボシランとケイ素樹脂との混合物、あるいはケイ素樹脂である。

【0022】本発明に使用可能なポリカルボシランとしては、分子量（MN）が500～5000のものが好ましい。分子量が500未満では粘度が低く混練、三本ロール練が困難となる傾向にあり、また硬化時にガス発生を起こす等の問題が生じる恐れがある。他方、分子量が5000を超えると逆に粘度が高く、溶剤に溶けにくくなってワニス化が困難となる傾向にあり、ワニス化ができて成膜性に劣るからである。かかるポリカルボシランはケイ素樹脂と混合して使用するのが好ましく、混合樹脂中のポリカルボシランの含有量が70～90wt%であることが好ましい。ポリカルボシランの含有量が70wt%未満では経時変化を起こしたり180℃以上の温度での使用が困難となる傾向にあり、他方、90wt%を超えると印刷性、密着性及び屈曲性に劣る傾向にあるからである。

【0023】本発明にかかるワニス状混合物の必須成分であるカーボンブラックとしては、ストラクチャーの良く発達したファーネスブラック、アセチレンブラックを使用すると、少ない添加量で電気抵抗値を低減できるので好ましい。

【0024】さらに、本発明にかかるワニス状混合物に溶剤を任意に添加してもよく、例えばダイアナソルベントNo. 2（出光興産（株）製）等のパラフィン系溶剤、酢酸カルビトール、ジメチルホルムアミドおよびγ-ブチラクトンから選ばれる少なくとも一種が好まし

く使用される。

【0025】本発明の導電性組成物にあっては上記成分のみでも十分な分散性が得られるが、さらに分散性を向上させるために金属石けん、非イオン性界面活性剤等の分散剤を任意に添加してもよい。

【0026】本発明で使用するワニス状混合物は、前記熱可塑性樹脂（溶剤を含有する場合は、熱可塑性樹脂と溶剤との合計量）を90～99重量%、前記カーボンブラック（分散剤を含有する場合は、カーボンブラックと分散剤との合計量）を1～10重量%含有することが好ましい。ワニス状混合物中、カーボンブラックが上記範囲より高いと分散が充分になされない傾向にあり、他方、上記範囲より少ないと本発明の効果を呈さない傾向にある。

【0027】本発明の導電性組成物においては、上記（B）成分100重量部に対して前記（A）成分を5～95重量部、好ましくは5～92重量部の比率で含有する必要がある。（A）成分の含量が5重量部未満では、面状発熱体として所望される抵抗値が得られず、また均一な発熱体を得ることができない。他方、（A）成分の含量が95重量部を超えると、（A）成分が均一に分散しないばかりでなく、ベースに対する密着性が低下し、発熱体が剥離し易くなる。

【0028】本発明の導電性組成物は上記（A）成分および（B）成分を上記範囲内の配合量で適宜混合することによって得られ、その際の混合方法としてはロール混練法が好ましい。

【0029】上記本発明の導電性組成物においては、その組成を上記本発明の範囲内で適宜選択することによって、その固有抵抗および自己制御可能な温度が設定される。例えば、カーボンブラックや球状カーボン等の含量を増加または減少させることによって固有抵抗値を調節できる。また、熱可塑性樹脂や溶剤の種類および含量を変えることによって、抵抗値が急激に増加する温度、すなわち導電性部材周囲の樹脂が部分的に熔融して導電性部材間の導通を遮断する温度、を調節することができる。しかし、本発明の導電性組成物にあっては、いずれの組成を採用しても、導電性組成物のベースに対する密着性は高水準に維持される。

【0030】また、上記の本発明の導電性組成物を適宜成形することによって種々の温度自己制御性発熱体、好ましくは面状発熱体を容易に得ることができる。以下、本発明の温度自己制御性面状発熱体について説明する。

【0031】すなわち、本発明の温度自己制御性面状発熱体は、上記本発明の導電性組成物を面状に成形したものを熱処理して得られたものである。

【0032】導電性組成物を面状に成形する方法は特に制限されず、例えばスクリーン印刷（80～325メッシュ）による方法、適宜溶剤で希釈してスプレーで吹き付ける方法、バーコート塗布による方法によって面状

に成形できる。また、導電性組成物を面状に成形する際に、通常はフィルムや不織布等のベース上に被膜として形成される。上記の熱処理は導電性組成物を硬化／安定化させるものであり、好ましくは130～250℃で10～90分間行なう。本発明の面状発熱体の形状、厚さ等は特に制限されないが、5～100 μ mの厚さとするのが好ましい。

【0033】実用的には、上記熱処理の前あるいは後に面状発熱体に電源接続用の電極を少なくとも2カ所設けることによって発熱素子を得ることができる。電極の作成方法としては、銀レジインキを用いた印刷法や、異方導電接着剤を介して金属箔テープを貼付する方法がある。また、耐湿性を要求される分野においては、上記発熱素子の上からさらに撥水性および絶縁性を兼ね備えたシリコンゴムやフッ素ゴム系のインキオーバーコートすることも可能である。

【0034】更に、上述の本発明の導電性組成物を用いて得られる面状発熱体は成形性並びに種々の基材との密着性に優れるため、従来は得ることが困難であったパイプ状等の任意形状の温度自己制御性発熱体を容易に得ることが可能となる。以下、パイプ状の温度自己制御性発熱体を有する本発明のパイプ状ヒーターについて説明する。

【0035】すなわち、本発明の温度自己制御性パイプ状ヒーターは、パイプ状絶縁性基材と、前記本発明の導電性組成物をパイプ状絶縁性基材上に面状に成形したものを熱処理して得られた発熱体と、該発熱体に通電するための電極とを具備することを特徴とするものである。

【0036】上記パイプ状絶縁性基材は特に制限されず、用途に応じた大きさの例えば表面を絶縁処理した金

属パイプ、石英ガラス等が挙げられる。

【0037】また、上記電極としては従来市販されている銀ペースト等が使用可能であるが、150℃～250℃の高温領域に対応する銀電極用ペーストとしては、マトリックスにラダー型シリコンオリゴマー、フィラーに銀粉を用いたものが好ましい。かかる銀電極用ペーストの場合、ペースト中の銀粉は75～90wt%が好ましい。銀粉が75wt%未満では密着性及び導電性が劣る傾向にあり、他方、90wt%を超えるとペースト化が困難となる傾向にあるからである。

【0038】更に、上記本発明のパイプ状ヒーターにおいては、前記発熱体上に被膜状絶縁材料からなる保護膜をさらに設けてもよい。熱伝導性が高く、撓動性に優れた保護膜を具備することによって、発熱部の保護、耐湿性並びに撓動性の改善が図れる。かかる保護膜の形成方法としては、パイプ状ヒーターの外径より約10%内径の大きい熱収縮性フッ素樹脂チューブをかぶせて熱収縮させることによりヒータ部表面をオーバーコートする方法が好ましい。また、マトリックスにラダー型シリコンオリゴマー、フィラーにボロンナイトライドを用いたペーストを被覆することによって保護膜を形成してもよい。かかるペースト中のボロンナイトライドは保護膜の撓動性及び熱伝導性を向上させるのに有効であり、その量は5～10重量%が好ましい。

【0039】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

【0040】実施例1

以下の組成：

・ビスマレイミドトリアジン樹脂 (BT2170)	27.9重量%
[三菱瓦斯化学(株)製]	
・カーボンブラック (アセチレンブラック)	4.8重量%
[電気化学工業(株)製]	
・分散剤 (NP-2 : 日光ケミカルス(株)製)	2.2重量%
・酢酸カルビトール	65.1重量%

のワニス状混合物を調製した。上記ワニス状混合物100重量部に対して膨張黒鉛粉末(平均直径4500 μ m、日本カーボン(株)製)6.9重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールを通して導電性組成物を得た。

【0041】得られた導電性組成物をSUS100メッシュのスクリーンを用いてポリイミドフィルム上に200×100mmのサイズにスクリーン印刷し、150℃で30分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体(膜厚38 μ m)が得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は220 Ω で

あった。

【0042】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して20秒後に210℃となり、以後は210℃ \pm 4℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0043】実施例2

以下の組成：

・ビスマレイミドトリアジン樹脂 (BT2170)	28.0重量%
・カーボンブラック (アセチレンブラック)	4.6重量%

- ・分散剤（金属石けん）
- ・酢酸カルビトール

のワニス状混合物を調製した。他方、球状の不溶性フェノール樹脂の表面にカーボンブラックをメカノケミカル法で被覆せしめ、次いで2000℃で炭化して平均粒径10μmの球状カーボンを得た。そして、上記ワニス状混合物100重量部に対して上記球状カーボン16重量部および実施例1と同様の膨張黒鉛粉末6.0重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに4回通して導電性組成物を得た。

【0044】得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてポリイミドフィルム上に100×100mmのサイズにスクリーン印刷し、170℃で30分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体（膜厚14μm）が得られた。そして、その面状発熱体

- ・珪素樹脂（TSE-3221：東芝シリコン（株）製）91.0重量%
- ・カーボンブラック（ファーンズブラックMA-8）9.0重量%

のワニス状混合物を調製した。上記ワニス状混合物100重量部に対して実施例2と同様の球状カーボン45重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。

【0047】得られた導電性組成物を同量のキシレンで希釈してスプレーガンを用いてポリアリレート樹脂フィルム（厚さ75μm）上に100×100mmのサイズの被膜を形成し、150℃で20分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体（膜厚10μm）が得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極を印刷し、150℃で30分間熱処理して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は425

- ・ポリウレタン樹脂（タケネートB-7013）79.3重量%

【武田薬品工業（株）製】

- ・カーボンブラック（アセチレンブラック）4.1重量%
- ・γ-ブチラクトン16.6重量%

のワニス状混合物を調製した。他方、球状の不溶性フェノール樹脂の表面に熔融ピッチを被覆せしめ、次いで2000℃で炭化して平均粒径10μmの球状カーボンを得た。そして、上記ワニス状混合物100重量部に対して上記球状カーボン75重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。

【0050】得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてポリアリレート樹脂フィルム（厚さ100μm）上に100×100mmのサイズにスクリーン印刷し、150℃で15分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体（膜厚12μm）が得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極

- ・ポリエステル樹脂63.2重量%
- ・カーボンブラック（ファーンズブラックMA-8）2.3重量%
- ・DMF34.5重量%

- 2.2重量%
- 65.2重量%

の両端に銀ペーストで電極を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は300Ωであった。

【0045】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して20秒後に130℃に達し、以後は130℃±2℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0046】実施例3

以下の組成：

【三菱化成（株）製】

Ωであった。

【0048】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して30秒後に87℃に達し、以後は87℃±5℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0049】実施例4

以下の組成：

を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は180Ωであった。

【0051】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して30秒後に65℃に達し、以後は65℃±10℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0052】実施例5

以下の組成：

のワニス状混合物を調製した。他方、球状の不溶性フェノール樹脂を2000℃で炭化して平均粒径5 μ mの球状カーボンを得た。そして、上記ワニス状混合物100重量部に対して上記球状カーボン15重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。

【0053】得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてポリアリレート樹脂フィルム(厚さ100 μ m)上に100×100mmのサイズにスクリーン印刷し、120℃で30分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体(膜厚14 μ m)が得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極

・珪素樹脂(Q1-4010)

[東レ・ダウコーニング(株)製]

・カーボンブラック(アセチレンブラック)

のワニス状混合物を調製した。他方、カーボンブラック(アセチレンブラック)とピッチとを等重量ずつ混合し、造粒した後、1800℃で炭化して平均粒径12 μ mの球状カーボンを得た。そして、上記ワニス状混合物100重量部に対して上記球状カーボン60重量部および平均直径1000 μ mの膨張黒鉛粉末6.7重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。

【0056】得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてアラミド不織布(厚さ130 μ m:デュポン(株)製)上に100×100mmのサイズにスクリーン印刷し、150℃で15分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体(膜厚15 μ m)が

・珪素樹脂(TSE-3221:東芝シリコン(株)製) 91.0重量%

・カーボンブラック(アセチレンブラック)

のワニス状混合物を調製した。上記ワニス状混合物100重量部に対して平均直径1000 μ mの膨張黒鉛粉末11重量部を加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。

【0059】得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてポリアリレート樹脂フィルム(厚さ100 μ m)上に200×100mmのサイズにスクリーン印刷し、150℃で30分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体(膜厚15 μ m)が得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は210 Ω であった。

【0060】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して20秒後に145℃に達し、以後は145℃±2℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。

【0061】上記の発熱から冷却にかけての温度と素子抵抗値(全抵抗値)との関係を測定し、結果を図1に示した。図1中、実線(1)は温度上昇時の抵抗増加曲線

を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は580 Ω であった。

【0054】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して50秒後に45℃に達し、以後は45℃±8℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0055】実施例6

以下の組成:

91.0重量%

9.0重量%

得られた。そして、その面状発熱体の両端に銀ペーストで電極を印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は350 Ω であった。

【0057】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して30秒後に100℃に達し、以後は100℃±5℃で温度一定となった。そのまま50時間電圧をかけ続けたが、特に変化はなかった。その後、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却した。さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0058】実施例7

以下の組成:

9.0重量%

であり、破線(2)は温度低下時の抵抗減少曲線である。図1から明らかなように、本実施例の発熱素子の抵抗は120℃付近から急激に上昇し、温度が自己制御された。また、温度上昇時と低下時のヒステリシスは非常に小さく、室温での全抵抗値は通電の前後でほぼ一致した。

【0062】さらに、上記発熱素子を同一条件で100回繰り返して使用したが、発熱体の剥離は全く発生せず、また定常状態となる温度にも変化は見られなかった。

【0063】比較例1

膨張黒鉛粉末の添加量を、ワニス状混合物100重量部に対して4.0重量部とした以外は実施例1と同様にして発熱素子を得た。

【0064】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して120秒後に80℃となり、そのまま50時間電圧をかけ続けたところ、温度はほぼ一定に保持された。しかしながら、電源を一旦切って発熱素子を室温まで冷却し、次いで再び上記電圧をかけたところ、温度上昇は少なく、5分後でも35℃にしかなら

ず、その後繰り返して使用することはできなかった。

【0065】比較例2

球状カーボンの添加量を、ワニス状混合物100重量部に対して100重量部とした以外は実施例4と同様にして発熱素子を得た。

【0066】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧を

- ・ポリウレタン樹脂（タケネートB-7013） 80.0重量%
- ・カーボンブラック（ケッチェンブラックEC600JD）20.0重量%

のワニス状混合物を調製し、混練して導電性組成物を得た。そして、この導電性組成物を用いた以外は実施例4と同様にして発熱素子を得た。

【0068】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して40秒後に80℃に達したが、発熱面の温度が局部的に上昇し、約1時間後に発熱体の一部溶融し始めたために継続して使用できなくなり、電源を切らざるを得なかった。

【0069】比較例4

比較例3のワニス状混合物100重量部に対して、人造黒鉛（粉砕粉：平均直径12μm）20重量部を加え、ブラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに通して導電性組成物を得た。そして、この導電性組成物を用いた以外は実施例4と同様にして発熱素子を得た。

【0070】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ局所的な発熱が多く、120秒後でも面上に30～80℃のバラツキがあった。これは、黒鉛の不

- ・ポリカルボシラン（平均分子量800） 52.6重量%
[日本カーボン（株）製]
- ・珪素樹脂（Q1-4010） 13.1重量%
[東レ・ダウコーニング（株）製]
- ・カーボンブラック（アセチレンブラック） 7.8重量%
[電気化学工業（株）製]
- ・溶剤（ダイアナソルベントNo. 2） 26.5重量%
[出光興産（株）製]

のワニス状混合物を調製した。上記ワニス状混合物100重量部に対して膨張黒鉛粉末（平均直径4500μm、FL-GA：日本カーボン（株）製）11.8重量部および球状カーボン（平均粒径10μm、MC-10

- ・珪素樹脂（GR-908：昭和電工（株）製） 9.0重量%
- ・銀粉（TCG7：徳力化学研究所製） 35.7重量%
- ・銀粉（E20：徳力化学研究所製） 15.3重量%
- ・溶剤（酢酸エチルカルビトール） 40.0重量%

の混合物を調製した。この混合物をブラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに30分間通して銀電極用ペーストを得た。

【0076】次に、得られた導電性組成物をSUS200メッシュのスクリーンを用いてポリイミドフィルム上に200×50mmのサイズにスクリーン印刷し、220℃で30分間熱処理したところ、非常に平滑な面状発熱体（膜厚30μm）が得られた。そして、その面状発熱体にくし形の電極（電極間距離14mm）を上記の銀

かけたところ発熱して20秒後に70℃となったが、その後も徐々に温度が上昇して発熱体が熱変形したために継続して使用できなくなった。

【0067】比較例3

以下の組成：

均一分散と膜厚のバラツキの為に均一な発熱が得られなかったものと考えられる。

【0071】比較例5

平均粒径50μmの球状カーボンを使用した以外は実施例4と同様にして発熱素子を得た。

【0072】次に、上記の発熱素子に100Vの電圧をかけたところ発熱して30秒後に65℃に達し、以後は65℃±15℃で温度一定となったが、膜厚の不均一に起因すると考えられる膜の亀裂および剥離が約10時間後に生じ、使用できなくなった。

【0073】比較例6

平均直径8000μmの膨張黒鉛粉末を使用した以外は実施例1と同様にして導電性組成物の調製を試みたが、ワニス状混合物とのなじみが悪く、均質な組成物を得ることができなかった。

【0074】実施例8

以下の組成：

20：日本カーボン（株）製）78.7重量部を加え、ブラネタリーミキサーで混練し、さらに三本ロールに1時間通して導電性組成物を得た。

【0075】他方、以下の組成：

ペーストを用いて印刷して発熱素子とした。得られた発熱素子の室温での電極両端抵抗は19Ωであった。

【0077】次に、上記の発熱素子に60Vの電圧をかけたところ発熱して20秒後に190℃となり、以後は190℃±3℃で温度一定となった。更に、80Vまで電圧を上げると215℃±3℃で温度一定となり、100Vまで電圧を上げても215℃±3℃は変わらず、温度が良好に自己制御されることが確認された。また、上記の発熱素子に60Vの電圧をかけた状態で100時間

た。

【0089】参考例2

電源接続用の電極をウレタン系銀ペースト（DD-1550：京都エレクトックス（株）製）を用いて作成した以外は実施例9と同様にしてパイプ状に成形された面状発熱体を有するパイプ状ヒーターを得た。

【0090】この発熱体にAC100Vの電圧をかけた

- ・ビスマレイミドートリアジン樹脂（BT-2170） 40重量%
- ・キシレン-エチルメチルケトン（MEK）混合溶剤 60重量%

【三菱瓦斯化学（株）製】

のワニス状混合物を調製した。スプレーガンを用いて上記ワニス状混合物の被膜を発熱部上に形成することによって発熱体の保護膜を形成した以外は実施例10と同様にしてパイプ状ヒーターを得た。しかし、硬化後に上記保護膜は剥離を生じた。

【0092】以上の各実施例の結果から明らかなように、本発明の導電性組成物においては従来はカーボンブラックと組み合わせて使用困難であった一般的な樹脂を用いたにも拘らず、得られた面状発熱体はいずれも、ベースに対する被覆力に優れ、しかも一定温度未満では導電性を有するが一定温度を超えると著しく高電気抵抗となる（正の対温度電気抵抗性を有する）、優れた温度自己制御性能を有するものであった。また、上記本発明の面状発熱体は耐熱ヒステリシス性を有しており、繰り返し使用しても安定なものであった。かかる良好な性能は、前記（A）成分および（B）成分カーボンブラックがいずれも薄膜中で均一に分散しており、均質な抵抗分布が保持されていること、並びにそれらの導電性と

（B）成分樹脂の温度による可塑性との良好なコンビネーションにより達成されるものと考えられる。

【0093】また、上記本発明の導電性組成物を用いて得た本発明の発熱体は、温度分布が均一であり、約20秒未満で保持温度に達し、さらに30℃～250℃という広い範囲にて保持温度を自由に設計できるものであった。更に、上記本発明の発熱体は基材との密着性が良く、上記の優れた特性を有する薄膜の自己制御性パイプ状発熱体等の任意の形状の発熱体を作成可能であった。

【0094】これに対して、本発明の範囲外の導電性組成物を用いて得た各比較例の面状発熱体は、温度制御性能、ベースに対する付着性、制御温度の安定性（再現性）のうちの少なくともいずれかの点で劣るものであった。

【0095】

ところ発熱して実施例9と同様の発熱特性となった。しかし、そのまま100時間電圧をかけ続けたところ、電極部分が薄茶色に変色し、局所的な温度上昇が起こり、さらにその数時間後にショートが生じて発熱温度が低下した。

【0091】参考例3

以下の組成：

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性組成物を使用すれば、熱可塑性樹脂の種類にあまり制限されることなくベース上に強固でかつ均質な薄膜（面状発熱体）を容易に形成でき、しかもヒステリシスが極めて少なく再現性の良い高性能の温度自己制御性発熱体を得ることが可能となる。また、本発明の導電性組成物にあっては、本発明の範囲内で組成等を適宜選択することによって、30～250℃といった非常に広い温度範囲に互って様々な自己制御温度を有する発熱体を容易に得ることが可能であり、特に従来は得ることが比較的困難であった自己制御温度の高い発熱体であっても非常に耐久性および再現性の良い面状発熱体を得ることが可能となる。

【0096】更に、本発明の面状発熱体は均熱性に優れ、保持温度までの到達時間が短く、さらに制御可能な温度範囲が上述のように広いため、本発明の面状発熱体には多くの用途がある。そして、本発明の導電性組成物を用いることによって基材との密着性並びに成形性に優れる面状発熱体が容易に得られるため、本発明によって例えばOA機器部品用の温度自己制御性を有するパイプ状ヒーター等が容易に得られるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる一実施例の発熱素子についての発熱から冷却にかけての温度と素子抵抗値（全抵抗値）との関係を示すグラフである。

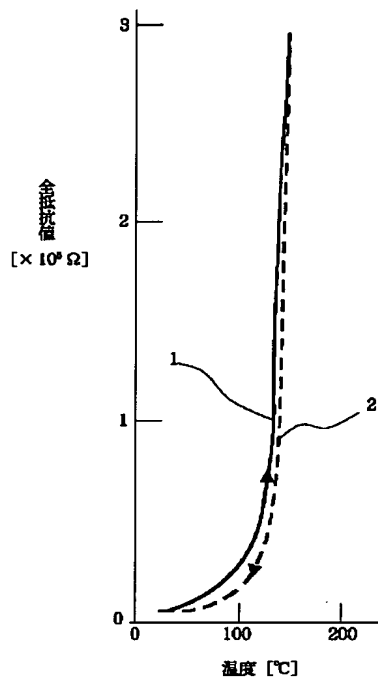
【図2】 本発明の温度自己制御性パイプ状ヒーターの一実施態様の斜視図である。

【図3】 本発明の温度自己制御性パイプ状ヒーターの一実施態様の部分縦断面図である。

【符号の説明】

1：温度上昇時の抵抗増加曲線、2：温度低下時の抵抗減少曲線、3：絶縁性パイプ、4：銀電極、5：発熱体、6：保護膜。

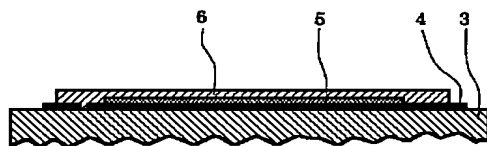
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 C 7/00

H 0 5 B 3/20

3/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J

3 0 5

7913-3K